

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-283140

(43)Date of publication of application : 27.10.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/205
C23F 4/00
H01L 21/3065

(21)Application number : 06-066913

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

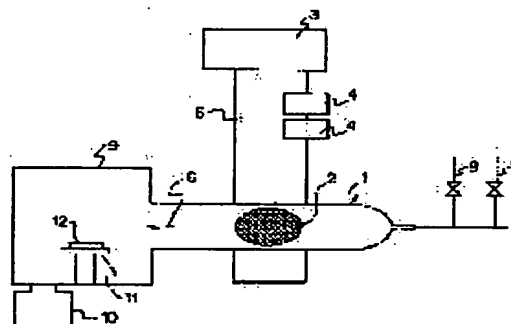
(22)Date of filing : 05.04.1994

(72)Inventor : SATO MICHIO

(54) ACTIVE ATOM FEEDING CONTROL METHOD**(57)Abstract:**

PURPOSE: To control the state of plasma of raw gas very easily by a method wherein the plasma state is controlled using the inert gas of an element (He, Ne, Ar, Kr or Xe) 'belonging to the periodic table O-group which is easily plasma-ignited.

CONSTITUTION: The state of plasma of raw gas is controlled using the inert gas belonging to the O-group of an element periodic table. Plasma is confined in a quartz glass tube. The active atoms grown in a plasma region 2 are fed to a reaction container 9 accompanying a gas stream. The high frequency fed from a high frequency oscillator 3 passes through a waveguide 5, and adjusted by an electromagnetic adjuster in such a manner that the absorption of the high frequency becomes the maximum in the plasma region 2.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-283140

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
C 2 3 F 4/00		E 8417-4K		
H 0 1 L 21/3065				
			H 0 1 L 21/ 302	B
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-66913

(22) 出願日 平成6年(1994)4月5日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 佐藤 理夫

東京都千代田区幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 純之助

(54) 【発明の名称】 活性原子の供給制御方法

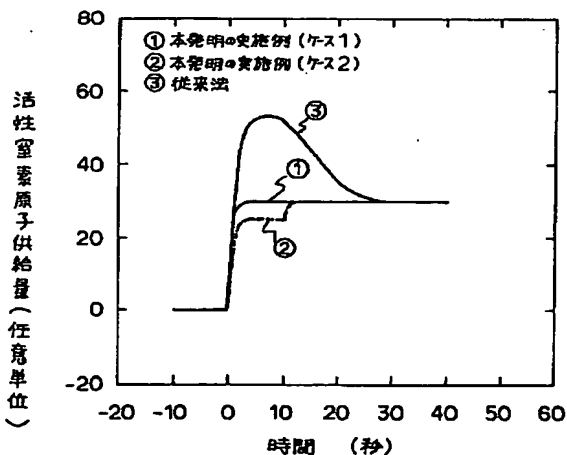
(57) 【要約】

【目的】 半導体薄膜や絶縁膜等の各種薄膜の製造技術、種々のドライエッチング技術あるいは表面処理技術等に用いられる各種原料ガスを活性化するためのプラズマ点火および停止を含め、原料ガスのプラズマ状態の制御を容易に行える活性原子の供給制御法を提供する。

【構成】 あらかじめ活性原子供給装置に、元素の周期律表0族に属する不活性ガスのプラズマ領域を形成させ、このプラズマ領域に原料ガスの所定量を断続的もしくは連続的に供給してプラズマ状態を制御するか、もしくは不活性ガスと原料ガスの混合ガスにプラズマを点火した後、プラズマ状態を制御して活性原子の供給量を制御する。

【効果】 不純物の取り込みが少なく、組成が均質で高品質の薄膜が形成でき、ドライエッチングや表面処理において滑浄で品質の良い表面が得られる。

図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】原料ガスをプラズマ状態に活性化して活性原子を反応容器に供給制御する方法において、あらかじめ活性原子供給装置の設定の位置に、元素の周期律表0族に属する不活性ガスのプラズマ領域を形成しておき、該プラズマ領域内に、所望の原料ガスを断続的もしくは連続的に供給して、原料ガスのプラズマ状態を調整し活性原子の供給量を制御することを特徴とする活性原子の供給制御方法。

【請求項2】原料ガスをプラズマ状態に活性化して活性原子を反応容器に供給制御する方法において、活性原子供給装置の設定の位置に、元素の周期律表0族に属する不活性ガスと所望の原料ガスとを併せて供給してプラズマ点火を行い、原料ガスのプラズマ状態を調整し活性原子の供給量を制御することを特徴とする活性原子の供給制御方法。

【請求項3】原料ガスをプラズマ状態に活性化して活性原子を反応容器に供給制御する方法において、活性原子供給装置の設定の位置に、元素の周期律表0族に属する不活性ガスと所望の原料ガスとを併せて供給してプラズマ点火を行った後、上記不活性ガスの混合割合を変化させることにより原料ガスのプラズマ状態を調整し活性原子の供給量を制御するか、もしくは原料ガス分子のプラズマ中における滞留時間を調整し活性原子の供給量を制御することを特徴とする活性原子の供給制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体薄膜や絶縁膜等の各種薄膜の製造技術、種々のドライエッチング技術あるいは表面処理技術等に用いられる各種原料ガスを活性化するのに好適な活性原子の供給制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、原料ガスをプラズマ状態に励起することにより、化学的に安定な原料ガスを分解し、活性な原子あるいは分子として供給することが可能であるため半導体薄膜、絶縁膜等の各種薄膜の形成や、ドライエッチング等には、プラズマを用いた技術が多く使用されている。活性原子の供給方法として、プラズマを用いる手法には、原料ガス等のプラズマ中に基板等を配置し、プラズマ中の活性種を直接供給する方法、または原料ガスプラズマと基板の位置を離して配置し、拡散やガス流によって活性種を基板上に供給する方法の2種に大別することができる。この中で後者の方法は、プラズマ中で形成される活性種の一つであるイオンが基板に損傷を与えない点で優れているため半導体薄膜等の製造の際に多く用いられている。微細な構造の半導体を作製する場合に、活性原子種の供給を精密に制御する必要がある。活性原子種はプラズマ中で形成されるため、プラズマの状態の制御が必要となる。従来技術では、活性原子種の原料となる原料ガスに電磁波を与えてプラズマ領域を形成

している。原料ガスがプラズマ状態となるためには、電磁波を吸収し電子が原子核の束縛から開放されることが必要である。プラズマが存在しない状態からプラズマ領域を形成する条件（プラズマの点火条件）は、形成したプラズマを維持する条件よりも厳しい。そのため、プラズマを点火し活性原子の供給を開始するためには、プラズマ領域を形成したい部分のガス圧力を増加させるか、プラズマを維持するための最適な高周波出力あるいは放電電圧の値よりも大きい値に設定しプラズマ点火の操作を行う必要があった。これらのプラズマ点火操作は、プラズマ点火をした後、プラズマ発生装置全体が安定するまでには所定の時間を必要とするため、頻繁にプラズマ点火と停止の繰り返しを行うことができないという問題がある。加えて、プラズマ点火時の活性原子の生成量と、プラズマ発生装置が安定しプラズマを最適に維持する条件下で供給される活性原子の量とは異なるため活性原子の供給量を正確に制御することは極めて困難であった。GaAsNの結晶を成長させる場合には、活性な窒素原子の供給が必要である。従来法を用いて、例えばGaAs結晶成長からGaAsN結晶成長に移行する場合に、1分間程度トリエチルガリウムガスの供給を中断することにより結晶成長を一時中断させる。その間に、活性原子供給装置に窒素ガスを供給すると共に、反応容器の圧力を上昇させ窒素プラズマを点火する。プラズマ点火後、窒素ガス圧力および窒素プラズマ状態が安定した後、トリエチルガリウムガスの供給を再開しGaAsN結晶の成長を行う。そして、活性窒素原子の増加は活性原子供給装置に供給する窒素ガス量を増加することにより行う。この従来法により、例えば活性窒素原子を供給する場合には、窒素プラズマ点火時に多量の活性窒素が供給され、これがGaAsとGaAsN層の界面に蓄積される。点火直後のプラズマは不安定であると共に、ガス圧力の変化に対し再現性が乏しいため、同じ結晶成長を繰り返した場合においても積層界面に蓄積する窒素原子の量は一定値とはならない。また、従来法においては結晶成長を一時中断させるため、この結晶成長の中断の間に炭素等の不純物が蓄積される。また、ガス圧力の上昇時に過剰に供給される活性窒素原子が反応容器の壁面などに作用して多量の不純物ガスを放出させることがありGaAsN中への不純物の取り込み量が多くなるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したごとく、従来技術において、プラズマを用いて半導体薄膜、絶縁膜等の形成や、各種のドライエッチング等を行う場合に、原料ガス等のプラズマ点火およびプラズマ状態の制御が難しく、例えばGaAsとGaAsN層の界面に多量の窒素原子が蓄積されたり、またプラズマ点火時に窒素原子が多量に生成して、これが反応容器の壁面などに作用して多量の不純物ガスを放出し、これがGaAsN膜中ま

たは界面に不純物として多量に取り込まれるという問題があった。

【0004】本発明の目的は、上記従来技術における問題点を解消するものであって、半導体薄膜や絶縁膜等の各種薄膜の製造技術、種々のドライエッチング技術あるいは表面処理技術等に用いられる各種原料ガスを活性化するためのプラズマ点火または停止を含め、原料ガスのプラズマ状態の制御が極めて容易であり、活性原子の供給量を精密に制御することができる活性原子の供給制御方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的を達成するために、プラズマ点火が容易な元素の周期律表0族に属する不活性ガス（He、Ne、Ar、KrまたはXe）を用いてプラズマの状態を制御することにより、原料ガスのプラズマ点火または停止、および原料ガスのプラズマ状態の制御による活性原子の供給量の制御を行うものである。本発明の不活性ガスを用いて原料ガスをプラズマ状態にする好ましい方法として、次に示す2つの方法が考えられる。

（1）不活性ガスによるプラズマ領域をあらかじめ形成しておき、そのプラズマ領域中に原料ガスを供給してプラズマ状態を調整することにより活性原子の供給量を制御する。

（2）不活性ガスと原料ガスとを同時に供給し、不活性ガスのプラズマ点火条件が広く容易である性質を利用してプラズマの点火を行い、原料ガスのプラズマ状態を調整することにより活性原子の供給量を制御する。本発明の具体的構成は、原料ガスをプラズマ状態に活性化して活性原子を反応容器に供給制御する方法において、あらかじめ活性原子供給装置の設定の位置に、元素の周期律表0族に属する不活性ガスのプラズマ領域を形成しておき、このプラズマ領域内に、所望の原料ガスを断続的もしくは連続的に所定の流量を供給して、原料ガスのプラズマ状態を調整して活性原子の供給量を制御する方法である。このように、窒素等の原料ガスを、プラズマ点火したアルゴン等の不活性ガスのプラズマ領域中に導入することにより原料ガスのプラズマ点火を容易に行うことができるので、ガス圧力等を上昇させる必要もなく、窒素等の原料ガスの活性原子の供給量をほぼ一定に制御することが可能となる。本発明の原料ガスをプラズマ状態に活性化して活性原子を反応容器に供給制御する方法は、活性原子供給装置の設定の位置に、元素の周期律表0族に属する不活性ガスと所望の原料ガスとを、所定の割合で併せて供給してプラズマ点火を行い、原料ガスのプラズマ状態を調整して活性原子の供給量を制御してもよい。このように、不活性ガスに原料ガスを混合した状態であっても、不活性ガスがプラズマ点火され易いので原料ガスも連鎖的にプラズマ点火しプラズマ状態の調整を容易に行うことができ、原料ガスの活性原子の

供給量をほぼ一定に制御することができる。さらに本発明は、原料ガスをプラズマ状態に活性化して活性原子を反応容器に供給制御する方法において、活性原子供給装置の設定の位置に、元素の周期律表0族に属する不活性ガスと所望の原料ガスとを併せて供給しプラズマ点火を行った後、上記不活性ガスの混合割合を変化させることにより原料ガスのプラズマ状態を調整して活性原子の供給量を制御するか、もしくは原料ガス分子のプラズマ中における滞留時間を調整して活性原子の供給量を制御することも可能である。本発明の活性原子の供給制御方法によれば、半導体薄膜や絶縁膜等の各種薄膜の製造技術、種々のドライエッチング技術あるいは表面処理技術等に用いられる各種原料ガスを活性化するためのプラズマ点火または停止を含め、原料ガスのプラズマ状態の制御を極めて容易に行うことができ、活性原子の供給量を精密に制御することが可能となり、炭素等の不純物原子の混入、蓄積が少なく、組成が均一で高品質の各種薄膜が得られ、またエッチングあるいは表面処理においては良好な表面状態を形成することができる。

【0006】

【作用】プラズマにより形成される原料ガスの活性原子の制御が難しい理由は、プラズマの点火条件が、プラズマの最適維持条件とは異なること、および高周波の出力のゆらぎや、電磁場のマッチング調整等のわずかな変化に、プラズマ状態が敏感に変化するところにある。高周波電源の出力とマッチング調整を、原料ガスのプラズマの最適維持条件に保って電磁場を安定させ、その状態で原料ガスのプラズマの点火または停止することができれば、プラズマ状態の制御および活性原子の供給量の制御が可能となる。本発明は、元素の周期律表の0族に属する不活性ガスを用いて原料ガスのプラズマの状態の制御を行うものである。不活性ガスはプラズマの点火条件および維持条件が広く容易であるため、またプラズマ中で形成される不活性ガスのイオンは気流中では寿命が短く、容易に電子と再結合して元の不活性ガスに戻るため、プラズマ領域より下流側にプラズマのイオンの影響を与えない。不活性ガスのプラズマ中に原料ガスが供給された場合には、原料ガス分子は不活性ガスイオンや自由電子と衝突し電氣的に解離する。電磁場のマッチングの状態が原料ガスをプラズマ状態にするための最適条件となっているために、解離した原料ガス分子は連鎖的にプラズマ状態となる。このようにして、原料ガスの供給の開始または停止により、原料ガスの活性原子の供給の開始または停止が行える。また、原料ガスの供給量を調整することにより、活性原子の供給量の制御を行うことができる。原料ガスの種類、反応容器の圧力などによっては、プラズマの維持条件でプラズマが点火しない場合がある。このような場合は、原料ガスの一定量を供給し、かつ電磁場をプラズマ最適維持条件に設定して、原料ガス中に不活性ガスを混合することにより原料

ガスのプラズマ点火を行うことができる。原料ガスが活性原子となる割合は、原料ガスがプラズマ領域に滞留している時間に大きく依存するので、原料ガスの供給量を一定に保っていても、混合する不活性ガスの流量を変化して調整することにより、原料ガスの活性原子の供給量を調整制御することができる。

【0007】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ、図面を用いてさらに詳細に説明する。

＜実施例1＞図1に、本発明の活性原子供給装置の構成の一例を示す。本実施例に示す活性原子供給装置は、石英ガラス管1中にプラズマを閉じ込め、プラズマ領域2で生成する活性原子は、ガス流に伴って反応容器9へ供給される。高周波発振器3から供給される高周波は導波路5を通り、電磁場調整器4によりプラズマ領域2で高周波の吸収が最大となるように調整される。原料ガス8として、例えば窒素ガス、不活性ガス7として、例えばアルゴンを用いて、活性原子6として窒素の供給を試みた。窒素ガス、アルゴンガス共に、半導体の製造プロセスにおいて多く用いられており、毒性のない扱い易いガスである。アルゴンは、窒素に比べプラズマ状態になり易い。本実施例で用いた活性原子供給装置においては、2.45GHz、150Wの高周波出力に対し、プラズマ状態を維持できる最低圧力は、窒素が15Pa、アルゴンは4Paで、同じ高周波出力においてプラズマが点火する圧力は、窒素が300Pa、アルゴンが80Pa程度であった。また、より低い高周波出力においてもアルゴンプラズマを維持することができた。このように不活性ガスが持つ、広いプラズマの維持範囲とプラズマ点火の容易な性質を利用することにより、活性原子である窒素原子の供給量を制御した。図2に、活性原子である窒素原子の供給量の経時変化を、従来法と比較して示す。なお、図2に示す窒素原子の供給量の経時変化は、反応容器に接続した質量分析計により、窒素が関与する信号を測定し、活性窒素原子量を算出したものである。横軸〔時間(秒)〕の0は、プラズマが点火した時、すなわち活性窒素原子の供給を開始した時を示すものである。図2の①および②で示すカーブが本発明の実施例によるものであり、③で示すカーブは従来法による場合を示す。図から明らかなように、本実施例による活性窒素原子供給量の制御性は、従来法に比べ大幅に向上していることが分かる。従来法において窒素プラズマを点火するために、排気バルブを閉めて反応容器の圧力を上昇させた。プラズマ点火には約3秒を必要とした。なお、図2ではプラズマ点火時を、時刻0として図示している。プラズマ点火確認後に排気バルブを開放し、所定圧力まで減圧した。点火時は設定圧力より圧力が高いため、多くの活性窒素原子がプラズマ領域に蓄積される。この蓄積された活性窒素原子が放出されると同時に、供給される窒素ガスがプラズマ領域で活性窒素原子となる

ため、窒素ガスの圧力が一定値となるまでは過剰な活性窒素原子が供給されることになる。本実施例で用いた装置では、プラズマ点火後、圧力が安定し、活性窒素原子の供給量が一定となるまでに約30秒を必要とした。図2に示す本発明の実施例のケース1〔①〕は、あらかじめアルゴンのプラズマ領域を形成しておき、時間(秒)0にて窒素ガスの供給を開始したものである。アルゴンプラズマ中に存在するアルゴンイオンおよび自由電子が、供給した窒素ガスの分子に衝突して、窒素ガスは瞬時にプラズマ状態となり、窒素ガスの供給に合わせて活性窒素原子の供給を開始することができた。このようにして、反応容器に一定量の活性窒素原子を供給制御することが可能となる。図2に示す本発明の実施例のケース2〔②〕は、窒素ガスを供給した状態で高周波を印加しておき、時間0秒から10秒間アルゴンを供給した場合を示す。時間0秒より前に、窒素ガスは供給されているがプラズマ状態とはならず、活性窒素原子は供給されていない。アルゴンガスの供給開始により、アルゴンガスが高周波を吸収しプラズマ状態となり、連鎖的に窒素ガスもプラズマ状態となり活性窒素原子の供給が開始される。10秒後にアルゴンガスの供給を停止しても、窒素プラズマは維持条件の範囲内にあるので活性窒素原子の供給は継続される。0秒から10秒間は、窒素ガスはアルゴンガスで希釈されているために、活性窒素原子の供給量は少なくなっている。この活性窒素原子の供給量が減少している期間は短い方が好ましいが、本実施例で用いた活性原子供給装置では、1秒間のアルゴンガスの供給においても窒素プラズマの点火は可能であった。アルゴンガスの供給が1秒間の場合の測定結果を図示すると、ケース1の①で示す曲線にほぼ重なり、ケース2〔②〕に示す制御法によっても、ほぼ瞬時に一定量の活性窒素原子の供給を開始することができた。このように、本発明の活性原子の供給制御方法を用いれば活性窒素原子の供給量の制御性を大幅に向上させることができる。

【0008】＜実施例2＞原料ガスとして窒素ガス、不活性ガスとしてアルゴンを用いて、不活性ガスの供給量を変化させることによる活性窒素原子の供給量の制御を行った。活性原子供給装置に、窒素ガスを一定量供給して窒素プラズマを形成し、そのプラズマ領域に不活性ガスを供給した。不活性ガス量の増加に伴い反応容器に供給される活性窒素原子の量が減少した。このように、原料ガス供給量を一定に保持していても、不活性ガスの供給量を変化させることにより活性窒素原子の供給量を変化し制御することが可能である。この現象は、図2に示すケース2の曲線の不活性ガス供給中の10秒間は、活性窒素原子の供給量が少なくなっている箇所にも見られる。活性原子供給装置に原料ガスのみを供給して、その供給量を減少させた場合に、活性原子の供給量の減少割合は、原料ガス供給量の減少割合よりも少ない。これ

は、原料ガスの供給量の減少に伴って活性原子供給装置内での滞留時間が増加し、その結果、原料ガスのプラズマ分解率が増加するためであると考えられる。原料ガスの供給量の増減に連動させて、不活性ガスの供給量を調整すれば、活性原子供給装置内での原料ガス分子の滞留時間を一定に保つことができ、活性原子の供給量を精密に制御することができる。活性原子供給装置に窒素ガスのみを供給した場合、窒素ガスの量を半減したときに、反応容器に供給される活性窒素原子の量は約90%となった。また、窒素ガス供給量を半分にし、同量のアルゴンも供給した場合には、活性窒素原子の供給量は約60%となり、ほぼ原料ガスの供給量に比例する結果が得られた。

【0009】<実施例3>本発明の活性原子の供給制御方法により、活性窒素原子を生成させ、これを反応容器に供給して、窒化ガリウム半導体薄膜を成長させた。窒化ガリウム半導体は、青から紫外にかけて発光する発光素子材料として注目されている半導体である。窒素原料は窒素ガス、ガリウム原料はトリエチルガリウム、キャリアガスとして水素ガス、プラズマ制御用の不活性ガスとしてアルゴンを用いた。そして、窒化ガリウム半導体の結晶成長は、以下の手順で行った。GaAs基板またはサファイア基板を反応容器内の基板支持台に載置し、キャリアガスとアルゴンガスを供給する。反応容器の圧力を、プラズマが安定し効率のよい原料供給が行える圧力(50~100Pa)に設定する。高周波を活性原子供給装置に供給し、アルゴンプラズマを点火する。基板の表面を清浄化するため温度を上昇する。基板の温度を結晶成長温度に保持する。活性原子供給装置に窒素ガスの供給を開始し、その後、速やかにトリエチルガリウムの供給を開始する。本発明の実施例において、反応容器内の圧力を一定に保持したまま、容易に活性窒素原子の供給を開始することができた。そして、基板を清浄化した後は、中断することなく半導体結晶薄膜を成長させることができた。そして、基板と半導体結晶薄膜の界面に蓄積された不純物の量は極めて少なく、高品質の窒化ガリウム半導体薄膜を作製することができた。また、従来法では避けられなかったプラズマ点火時の活性原子の供給量の変動を軽減することができるため、半導体薄膜の結晶成長中の活性窒素原子とガリウム原子との比率が一定に保たれ、均一性のよい窒化ガリウム半導体薄膜を得ることができた。

【0010】<実施例4>本発明の活性原子供給装置を用いて、GaAsN混晶半導体薄膜を作製した。GaAsN薄膜は、窒素と砒素の比率を変化させることにより、赤外から紫外まで広い範囲でバンドギャップを変化させることができるため、発光材料として注目を浴びている混晶半導体である。図3に、本発明の活性原子供給装置を用いて活性窒素原子を供給して作成したGaAsN混晶半導体薄膜の深さ方向[GaAs基板表面からの距

離(nm)]の窒素濃度または炭素濃度(任意単位)の分布を示す。窒素または炭素濃度の分布は、2次イオン質量分析により求めた。図において、①で示すカーブが本発明の実施例により作製したGaAsN混晶半導体薄膜の窒素濃度分布、②で示すカーブが本発明の実施例における炭素不純物濃度分布である。なお、比較のために、従来法により活性窒素原子を供給した場合の窒素濃度分布をカーブ③で示し、従来法による炭素不純物濃度分布をカーブ④で示した。作製した混晶半導体薄膜の構造は、GaAs基板上に、厚さ30nmのGaAs薄膜、厚さ40nmの窒素を3%含むGaAsN薄膜、厚さ30nmの窒素を4.5%含むGaAsN薄膜を順次成長させ積層したものである。窒素原料として窒素ガス、砒素原料としてアルシン、ガリウム原料としてトリエチルガリウム、キャリアガスとして水素ガス、プラズマ制御用ガスとしてアルゴンガスを用いた。本実施例における活性窒素原子の供給は、図1に示す活性原子供給装置の石英ガラス管1中に、アルゴンプラズマをあらかじめ点火してプラズマ領域2を形成しておき、そのプラズマ領域2に窒素ガスを供給した。本実施例におけるGaAsN混晶半導体薄膜の作製手順は、以下の通りである。まず、反応容器9中にGaAs基板を固定し、表面清浄化のために昇温する。アルゴンプラズマを点火する。アルシンを反応容器内に供給する。トリエチルガリウムガスを反応容器内に供給し、GaAs結晶成長を開始する。所定のGaAs結晶を成長させた後、窒素ガスを活性原子供給装置内のプラズマ領域に供給する。窒素ガスは活性窒素原子となり、反応容器内に供給してGaAsNの結晶成長を開始する。所定のGaAsN結晶が成長した後、窒素ガス供給量を増加し、圧力バランスをとるためにアルゴンガス量を減少させる。これにより、供給される活性窒素原子量が増加し、窒素量の多いGaAsN混晶半導体薄膜が成長する。その結果を、図3の曲線①に示す。図から明らかなように、本実施例におけるGaAsN混晶半導体薄膜の窒素濃度は段階的に変化し、設定した構造の混晶半導体を作製できることが分かる。また、同様の条件で結晶成長を繰り返して行った場合に、図3の①に示される同じ濃度分布の繰り返しを得ることができ、本発明の実施例における結晶成長の再現性は極めて優れていた。また、本実施例では結晶成長を中断させることなく、連続してGaAs結晶の成長からGaAsN結晶の成長に移行することができた。その結果、結晶界面への炭素不純物等の蓄積はなく、GaAsN結晶中への不純物の取り込みも従来法と比較して僅少であった。このように、本発明の活性原子の供給制御方法を用いてGaAsN混晶半導体薄膜を作製すると、該半導体結晶の窒素濃度の精密な制御を実現することができ、炭素不純物の取り込みも著しく低減させることができた。

【0011】<実施例5>本発明の活性原子供給装置を

用いて、ZnSe半導体結晶中に窒素のドーピングを行った。ZnSe半導体は青色で発光する半導体レーザの材料として注目されている。窒素をZnSe中にドーピングするとp型の導電性を示す。窒素ドーピングにより良質なp型層が得られ、ZnSeを用いた半導体レーザの発振に成功した。ドーピング量の制御は、レーザの特性を制御するために必要な要素である。ZnSe半導体結晶成長には、高真空中での結晶成長装置（分子線エピタキシャル装置）を用い、原料として固体のZnとSeを用いた。活性原子供給装置としては、図1に示したものと同等なものを用い、反応容器への接続部は小さな穴を有するものを用いた。これは反応容器が高真空となった場合においてもプラズマ領域を100Pa程度の圧力に保つためである。高真空排気ポンプの負荷を一定とするため、不活性ガス（アルゴン）量と窒素ガス量との合計の流量が一定となるように制御した。活性原子は、小さな穴を通過して高真空中へ供給される。窒素ドーピングのZnSe結晶の作成手順は、以下に示す通りである。基板を反応容器に固定した後、所定の温度に昇温する。活性原子供給装置にアルゴンを供給し、アルゴンプラズマを点火する。ZnおよびSeのシャッターを開け、窒素を含まないZnSe層を成長する。活性原子供給装置に所定の窒素ガスを供給すると同時に、アルゴンガスの流量を減少させる。これにより窒素ドーピングのZnSe結晶が成長する。窒素ガスの流量を結晶成長中に変化させ、ドーピング量の変化をp型キャリア濃度として、C-V法により測定した。ドーピング量は、供給した窒素量に応じて $10^{16} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで変化した。界面に不純物や欠陥の蓄積が生じていることが認められなかった。また、ドーピング量の変化は急峻であり、ドーピング層とノンドーピング層を交互に積み重ねた多層構造の半導体の作製においても窒素ガスの供給をON/OFFするだけで可能であった。従来法においては、活性窒素原子の流れをシャッターで遮るため、ノンドーピング層への窒素の取り込みを完全に防止することはできない。ノンドーピング層への窒素の取り込みを無くするためにはプラズマ点火と消火を繰り返す必要があるが、この場合には点火時に反応容器に供給される活性原子の量は一定ではなく制御することができない。いずれの方法を用いても、従来法では多層構造の半導体薄膜の作製は困難であった。本実施例に示すごとく、ZnSe半導体結晶への窒素ドーピングの制御性は極めてよく、高性能の半導体レーザを作製することができた。

【0012】<実施例6>本発明の活性原子供給装置を用いて活性水素を供給し、半導体表面の清浄化を行った。基板などに用いられる半導体表面は、酸素や炭素が吸着されており、これらの不純物を取り除くことが必要である。GaAs基板表面、およびSi基板表面の清浄化を、不活性ガスとしてアルゴン、活性水素原子の原料として水素ガスをを用いて行った。図4は、GaAs表面

を活性水素原子により清浄化し、その上にGaAs結晶を成長させた薄膜の深さ方向の炭素不純物分布を示すものである。清浄化を行った場合（①で示すカーブ）は、清浄化処理を行わなかった場合（②で示すカーブ）と比べ、炭素不純物濃度は10分の1以下となっている。また、アルゴンプラズマを点火し、水素を供給しないで不活性ガスのみで処理した場合（③で示すカーブ）においては、上記②に示す清浄化処理を行わなかった場合に比べ炭素不純物濃度の減少は極わずかであった。すなわち、アルゴンは表面清浄化に影響を与えず、活性水素原子のみが基板等の表面清浄化に効果を持つことが分かった。上記と同様な清浄化をSi基板表面に対して行った。GaAsの場合と同様に、表面から炭素や酸素といった不純物を除去することができた。また、活性水素の供給に従来法を用いた場合には、水素プラズマ点火時に反応容器の圧力を上昇させるため、反応容器の壁面などからの不純物が供給されたが、本実施例の方法を用いることにより、反応容器を安定な条件に保持した状態で活性水素の供給と停止が可能であった。

【0013】<実施例7>本実施例では活性原子供給装置に炭化水素ガスを供給し、半導体表面のエッチングを行った。不活性ガスとしてアルゴン、エッチング用ガスとしてメタンを用いて、GaAs基板をプラズマエッチングした。あらかじめ、アルゴンプラズマを点火しておき、その領域にメタンガスを供給して所定量のメチルラジカル（メタンより1個水素原子がとれたもの： CH_3 ）を生成させ、GaAs基板表面に供給した。メチルラジカルがGaAsと反応して基板表面をドライエッチングした。メチルラジカル量は、メタンの供給量によって精密に制御することができた。また、半導体の微細な構造をエッチングにより作製する場合には、エッチングを行う反応容器の圧力を下げ、エッチングされた物質が再付着しないようにすることが必要である。本実施例におけるエッチングガスの供給方法は、不活性ガスの広いプラズマ維持範囲を利用するため、従来法よりも低い圧力でエッチングが可能であり、反応容器を低い圧力にできる点においても有利である。

【0014】<実施例8>本実施例では、本発明の活性原子供給装置により活性窒素原子と、シランガスを反応容器に併せて供給することにより窒化シリコン絶縁膜を作製した。なお、不活性ガスとしてアルゴンを用いた。本実施例において、反応容器を一定の圧力に保ったまま、窒化シリコン絶縁膜の作製の開始または停止が可能であった。そして、活性窒素原子が基板表面でシランの分解を促進させるため、緻密な窒化シリコン絶縁膜を作製することができた。また、窒素およびシランガスの供給を、バルブのみで瞬時にON/OFF制御することができるため、膜厚の制御性のよい窒化シリコン絶縁膜が得られた。また、本発明の活性原子供給装置は容易に結晶成長装置に組み込むことが可能であるため、結晶成

長を終了した基板を大気中に取り出すことなく、引き続き同じ反応容器で絶縁膜の形成を行うことができる。

【0015】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の活性原子の供給制御によれば、原料ガスと併せてプラズマ点火が容易な不活性ガスをを用いることにより、原料ガスのプラズマの点火、およびプラズマの状態を制御することができるので、活性原子の供給開始または停止、および活性原子供給量の制御を自在に行うことができる。したがって、反応容器に供給する原料ガス等の活性原子の供給量を精密に制御することができるので、半導体薄膜や絶縁膜等の各種の薄膜の形成において、不純物の取り込みが極めて少なく、成分組成の均質な高品質、高性能の薄膜を作製することができ、また、ドライエッチングや表面処理技術等においても清浄で品質の良好な表面状態を実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用した活性原子供給装置の構成を示す模式図。

【図2】本発明の実施例1における活性原子供給装置に窒素ガスを供給した場合の活性窒素原子供給量の経時変化を従来法と比較して示すグラフ。

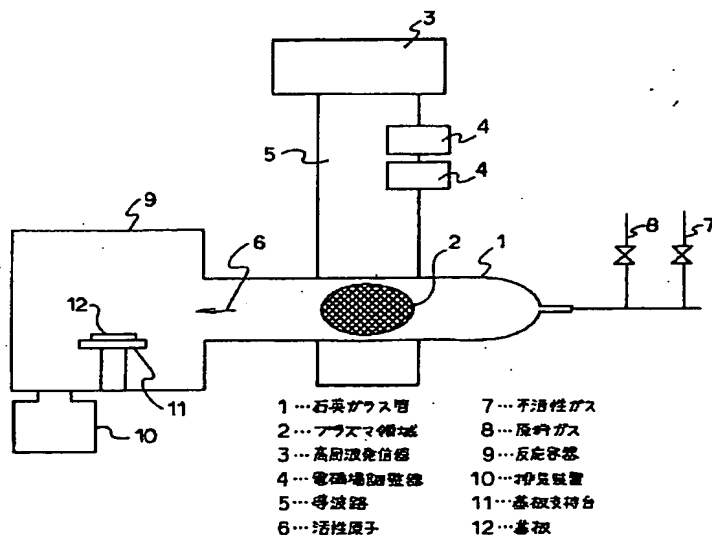
【図3】本発明の実施例4において活性原子供給装置を用い反応容器に活性窒素原子を供給して作製したGaAsN混晶半導体薄膜の深さ方向における窒素または炭素不純物濃度の分布を従来法と比較して示すグラフ。

【図4】本発明の実施例6において活性原子供給装置を用い活性水素原子を反応容器に供給しGaAs基板表面の清浄化処理を行った場合の基板の深さ方向における炭素不純物濃度の分布を従来法と比較して示すグラフ。

【符号の説明】

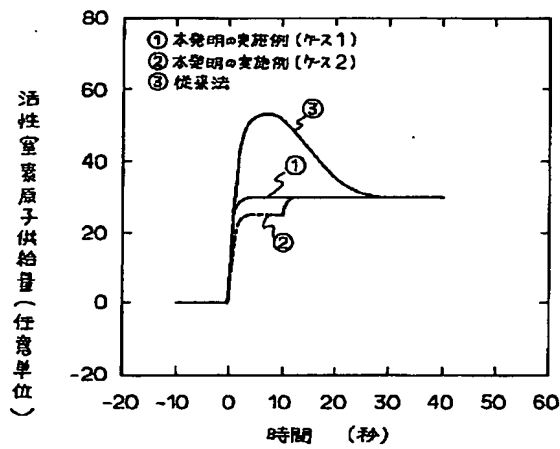
- 1…石英ガラス管
- 2…プラズマ領域
- 3…高周波発信器
- 4…電磁場調整器
- 5…導波路
- 6…活性原子
- 7…不活性ガス
- 8…原料ガス
- 9…反応容器
- 10…排気装置
- 11…基板支持台
- 12…基板

【図1】



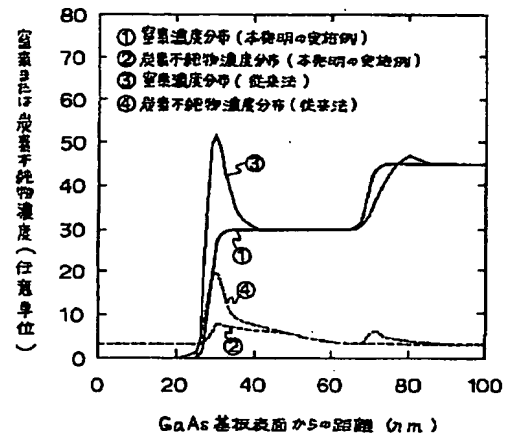
【図 2】

図 2



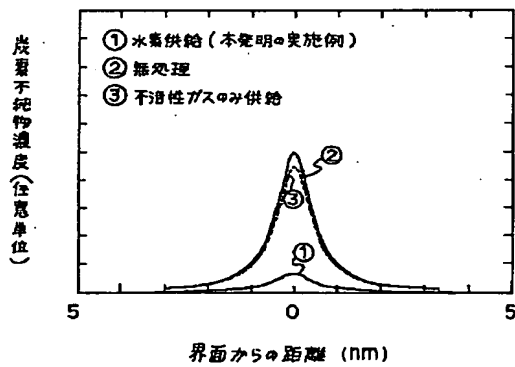
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.